

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-000910

(43)Date of publication of application : 08.01.1993

(51)Int.Cl. A01N 59/00

(21)Application number : 03-211716

(71)Applicant : KATAYAMA CHEM WORKS CO LTD

(22)Date of filing : 23.08.1991

(72)Inventor : EKUSA SHUZO
FUKUSHIRO YASUO

(30)Priority

Priority number : 40227465 Priority date : 12.10.1990 Priority country : JP

(54) DESTRUCTION OF CYST OF HARMFUL PLANKTON

(57)Abstract:

PURPOSE: To destroy cyst of harmful plankton by maintaining an efficient amount of hydrogen peroxide or a hydrogen peroxide generating compound so as to destroy cyst of harmful plankton in ballast water of ship.

CONSTITUTION: About 10-500ppm calculated as H₂O₂ of hydrogen peroxide or a hydrogen peroxide generating compound is added to ballast water and maintained at least for 40 hours in the case of about 10ppm and at least about 3 hours in the case of 500ppm.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 20.10.1995

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2695071

[Date of registration] 12.09.1997

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-910

(43)公開日 平成5年(1993)1月8日

(51)Int.Cl.⁵

A 0 1 N 59/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

A 7106-4H

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号 特願平3-211716

(22)出願日 平成3年(1991)8月23日

(31)優先権主張番号 特願平2-274651

(32)優先日 平2(1990)10月12日

(33)優先権主張国 日本 (J P)

(71)出願人 000154727

株式会社片山化学工業研究所

大阪府大阪市東淀川区東淡路2丁目10番15号

(72)発明者 江草 周三

千葉県市川市菅野2-22-32

(72)発明者 福代 康夫

千葉県松戸市八ヶ崎366

(74)代理人 弁理士 野河 信太郎

(54)【発明の名称】 有害プランクトンのシストの殺滅方法

(57)【要約】

【構成】 船舶のバラスト水中に有害プランクトンのシストを殺滅するのに有効量の過酸化水素又は過酸化水素発生化合物を維持することからなる有害プランクトンのシストの殺滅方法。

【効果】 浮遊有毒プランクトンのみならずそのシストが存在する、あるいはシストのみが存在する種々の海水系の処理方法に有用である。また、日光が照射されず浮遊有害プランクトンが生育し難いバラスト水中に存在し排出後にその海域で貝毒発生を生じるシストを予め殺滅処理しておくバラスト水の処理方法に有用である。とくに、このようなバラスト水を排出する際のバラスト水の排出方法として、その有用性は極めて大なるものである。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 船舶のバラスト水中に、有害プランクトンのシストを殺滅するのに有効な量の過酸化水素又は過酸化水素発生化合物を維持することからなる有害プランクトンのシストの殺滅方法。

【請求項2】 船舶のバラスト水中に、過酸化水素又は過酸化水素発生化合物を H_2O_2 として約10～500ppmの範囲で添加する請求項1記載の有害プランクトンのシストの殺滅方法。

【請求項3】 船舶のバラスト水中に、過酸化水素又は過酸化水素発生化合物を H_2O_2 として約10ppm添加の場合で少なくとも40時間、500ppm添加の場合で少なくとも3時間維持する請求項1記載の有害プランクトンのシストの殺滅方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、有害プランクトンのシストの殺滅方法に関する。

【0002】

【従来の技術】荷物を積載していないか又は積載量の少ない船舶は喫水線が下がりバランスを保ちにくくなるので、バラスト水を積載することによって海洋を安全に航行し、目的港で荷物を積載する際又は荷物積載港入港前にバラスト水を船外に排出している。

【0003】バラスト水とは航海前上記目的のため、船舶の内部に構成された各密閉区画にポンプ等で汲み上げ収容した海水をいうが、吸水海域によっては有毒プランクトンが混入し、これを目的地の沿岸又は港湾に排出すると貝毒や赤潮の原因となる。また有毒プランクトンの増殖により赤潮が発生して海洋を汚染すると魚介類を斃死させ、特に養殖漁業に大きな被害を与えていることはよく知られており、この対策として、従来、例えばリゾソレニア・セティグラまたはプロロセントラム・ミカンス等の赤潮プランクトンの防除剤として過酸化水素、過酸化カルシウム及び過酸化水素化合物を施用する方法が知られている〔特開昭55-141142号公報；「Shattoneella marina 赤潮防除剤の検討—特に過酸化水素と高度不飽和脂肪酸から発生するフリーラジカルの除去能」に関する研究、Nippon suisan Gakkaishi 55 (6) 1075-1082(1989) 参照〕。

【0004】これらの有害プランクトンには以下の網の目に属するものが多数知られている。

1. 藍藻綱(Cyanophyceae)

(1) クロオコックス目(Chroococcales)

(2) ネンジュモ目(Nostocales)

2. クリプト藻綱(Cryptophyceae)

(1) クリプトモナス目(Cryptomonadales)

3. 渦鞭毛藻綱(Dinophyceae)

(1) プロロセントラム目(Prorocentrales)

(2) ディノフィシス目(Dinophysiales)

2

(3) ギムノディニウム目(Gymnodiniales)

(4) ノクティルカ目(Noctilucales)

(5) ペリディニウム目(Peridinales)

4. 珪藻綱(Bacillariophyceae)

(1) 円心目(Centrales)

(1-1) コスキノディスクス亜目(Coscinodiscineae)

(1-2) リゾソレニア亜目(Rhizosoleniineae)

(1-3) ビドゥルフィア亜目(Biddulphiineae)

(2) 羽状目(Pennales)

(2-1) 無縦溝亜目(Araphidineae)

(2-2) 有縦溝亜目(Rhaphidineae)

5. ラフィド藻綱(Raphidophyceae)

(1) ラフィドモナス目(Raphidomonadales)

6. 黄金色藻綱(Chrysophyceae)

(1) オクロモナス目(Ochromonadales)

(2) ペディネラ目(Pedinellales)

(3) ディクチオカ目(Dictyochales)

7. ハプト藻綱(Haptophyceae)

(1) イソクリシス目(Isochrysidales)

(2) プリムネソウム目(Prymnesiales)

8. ユーグレナ藻綱(Euglenophyceae)

(1) ユートレプティア目(Eutreptiales)

(2) ユーグレナ目(Euglenales)

9. ブラシノ藻綱(Prasinophyceae)

(1) ネフロセルミス目(Nephroselmidales)

(2) プテロスベルマ目(Pterospermatales)

(3) ピラミモナス目(Pyramimonadales)

10. 緑藻綱(Chlorophyceae)

(1) ボルボックス目(Volvocales)

これらの目に属する有害プランクトンには、無性的2分裂により無性生殖による増殖を行うものと、異なる交配型(+)、(-)の間でのみ有性生殖を行い、シスト(休眠接合子)を形成するものがある。この後者のシストは草花にたとえると種子にあたり、ある環境のもとで発芽してプランクトンとなる。このシストの外壁はプランクトンの細胞壁膜とは全く異なり非常に強固な構造となっているため、プランクトンが生存できない暗所や還元状態等の悪環境下でも数年以上死なずに休眠できるという極めて耐久性の強いものであって、光や溶存酸素を必要とするプランクトン類とは生理、生態、さらには形態も全く異なるものである。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】貝毒プランクトンによる貝類の母化現象は、既に1978年頃より北海道噴火湾や三陸沿岸で顕在化し又最近においては、我が国の外航船から排出されたバラスト水中に貝を毒化させるプランクトンのシストが棲息していたことが確認され、これが原因と見られる貝毒発生の問題が外国において取り上げられており、この現象は広域化と長期化の傾向が見られるに至っており、早急な対策、特に技術面における解

50

決策が望まれる。

【0006】本発明者らは、船舶のバラスト水中に棲息する貝毒プランクトンのシストによる障害発生の実体に関する知見について考察した。即ち貝毒の発生原因生物が、既述の貝毒プランクトンであることはほぼ判明しているが、例えばシストの種類によっては、その発芽条件、発芽率及び発芽時期は一定しないばかりか、シストの休眠期間について正確には把握されていない等、シストとプランクトンとの相関についてはなお多くのことについて詳かではない。例えば、本発明者らの知見によれば、プランクトンを殺滅する薬剤〔硫酸銅、モンモリナイト等〕又は超音波処理で、その殺滅しうる濃度又は時間

でシストと接触させても殺滅することはできなかった。更に、過酸化水素等もプランクトンを殺滅できる条件下ではシストを殺滅することはできなかった。

【0007】本発明者らは、かかる考察に基づき、船外に排出された船舶のバラスト水による貝毒や赤潮の発生による海水の汚染を排除するためには、そこに存在し浮遊する有毒プランクトンを殺滅処理するのみでは十分でないこと、すなわち、有毒プランクトンによる汚染の原因生物はそのシストであることに着目し、むしろこのシストを殺滅処理することがより重要であることに想到し、シストを直接・集中的に殺滅する手段について鋭意検討の結果、本発明を見出すに至った。

【0008】

【課題を解決するための手段及び作用】本発明は、外洋を航行し、目的海域または港湾において排出する船舶のバラスト水中に有害プランクトンのシストを殺滅するのに有効量の過酸化水素または過酸化水素発生化合物を維持することからなる有害プランクトンのシストの殺滅方法を提供する。

【0009】ここに使用する過酸化水素は易分解性で残留毒性や蓄積毒性の問題が起こらない安全な薬剤であり、使用時または使用後に海水中に放流されても公害を引き起こすことがない。また、過酸化水素発生化合物とは、水中で過酸化水素を発生しうる化合物を意味する。具体的には、過酸化カルシウム、過炭酸ナトリウム等が挙げられる。

【0010】この発明の方法を実施するに際し、ポンプにより汲み上げた海水や、またはバラスト水として利用する海域の海底水をサンプリングし、貝毒プランクトンのシストの棲息存在を確認するのが好ましい。この発明における有害プランクトンのシストを殺滅するのに有効な量とは、過酸化水素 (H_2O_2) 換算で、一般に約10～1000ppm、好ましくは約10～500ppmである。

【0011】バラスト水中における過酸化水素（又は過酸化水素発生化合物）の維持（シストへの接触）時間は、過酸化水素の当初使用濃度、温度、シストの量等に

よって影響される。一般に過酸化水素の使用濃度が低い場合には長時間、使用濃度が高い場合には短時間である。しかし、維持時間は、通常3時間以上、好ましくは数時間以上である。例えば、過酸化水素の約10ppmの使用濃度では少なくとも40時間、約500ppmの使用濃度では少なくとも約3時間である。バラスト水の温度が低い場合（例えば、15℃以下）ではより高濃度で長時間の処理が望ましい。

【0012】一般に、船舶の航海時は外洋行路であれば1～2週間以上となり、また、日本近海の航行においては数時間から数十時間になるので、その間に、過酸化水素の使用濃度と維持時間を調節することによりシストの殺滅を十分に行うことができる。なお航海海域の海底水をバラストタンクに汲み上げたバラスト水中には貝毒プランクトンのシストとともに同じ種のプランクトンも遊泳して共存している場合がある。このような海水に対し、本発明の方法を実施すると、シストの細胞破壊以前にプランクトンはすべて死滅することが確認されている。

【0013】一方、この発明の方法は、赤潮プランクトンのシストの殺滅に対しても有効である。従って、赤潮プランクトンのシストの存在する海域の海底水の近傍に、直接過酸化水素（又は過酸化水素発生化合物）を添加するか、前記の海底水を汲み上げて、過酸化水素（又は過酸化水素発生化合物）の投与を行うことによって所望の殺滅を行うことも可能である。

【0014】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を説明するが、これにより本発明は限定されるものではない。

実施例1

過酸化水素濃度と接触時間の関係を知るために、採掘器で湾内の海底の表面堆積物を採取し、まず125ミクロンのふるいにかけて夾雑物を除去し、次にその泥を37ミクロンのふるいにかけて濾過海水で洗浄しながら、プランクトンのシストを集め、顕微鏡下でそのシスト群から目的の有毒プランクトンのシストを選別した。

【0015】まず、渦鞭毛藻綱のギムノディニウム目に属する *Polykrikos schwatzii* のシストを選別し、濾過海水で各濃度に調整した過酸化水素液を直径7cmの時計皿に3ml入れ、その各調整液に選別したシストを各10個体入れ、3時間、24時間、48時間接触後、濾過海水で3回洗浄して1個体ずつ新たな濾過海水を1ml入れたマルチウエルプレートに入れ、22～25℃の恒温槽で培養した。そして、一定時間経過毎に顕微鏡下でシストの状態及び発芽状態を観察した。その結果を表1に示す。

【0016】

【表1】

10

20

30

40

過酸化水素濃度 (ppm)	薬剤の 接 触 時 間 (時間)	経過時間とシストの発芽個数			
		24	48	72	96
0	—	2	3	4	4
10	3	1	1	2	2
	24	1	1	1	1
	48	0	0	0	0
20	3	0	1	1	1
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
50	3	0	0	1	1
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
100	3	0	0	0	0
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
500	3	0	0	0	0
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0

ただし、表中の数字は発芽した個体数を示しており、シスト10個体中4個体以上発芽したものは正常とする。

【0017】実施例2

実施例1と同様の方法で渦鞭毛藻綱のペリディニウム目に属する*Alexandriumcatenella*のシストを選別し、濾過海水で各濃度に調整した過酸化水素液を直径7cmの時計皿に3ml入れ、その各調整液に選別したシストを各10個体入れ、3時間、24時間、48時間接触後、濾*

* 過海水で3回洗浄して1個体ずつ新たな濾過海水を1ml入れたマルチウエルプレートに入れ、22～25℃の恒温槽で培養した。そして、一定時間経過毎に顕微鏡下でシストの状態及び発芽状態を観察した。その結果を表2に示す。

【0018】

【表2】

過酸化水素濃度 (ppm)	薬剤の 接 触 時 間 (時間)	経過時間とシストの発芽個数			
		24	48	72	96
0	—	2	4	5	5
10	3	2	2	2	2
	24	1	1	2	2
	48	0	0	0	0
20	3	0	1	1	2
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
50	3	0	1	1	1
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
100	3	0	0	0	0
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
500	3	0	0	0	0
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0

ただし、表中の数字は発芽した個体数を示しており、シスト10個体中4個体以上発芽したものは正常とする。

【0019】実施例3

50 実施例1と同様の方法で渦鞭毛藻綱のペリディニウム目

に属する*Alexandrium tamarensis* のシストを選別し、濾過海水で各濃度に調整した過酸化水素液を直径7cmの時計皿に3ml入れ、その各調整液に選別したシストを各10個体入れ、3時間、24時間、48時間接触後、濾過海水で3回洗浄して1個体ずつ新たな濾過海水を1ml入れたマルチウエルプレートに入れ、22～25℃*

*の恒温槽で培養した。そして、一定時間経過毎に顕微鏡下でシストの状態及び発芽状態を観察した。その結果を表3に示す。

【0020】

【表3】

過酸化水素濃度 (ppm)	薬剤の 接 触 時 間 (時間)	経過時間とシストの発芽個数			
		24	48	72	96
0	—	2	3	4	4
10	3	1	2	2	2
	24	1	1	2	2
	48	0	0	0	0
20	3	1	1	1	1
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
50	3	0	0	1	1
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
100	3	0	0	0	0
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0
500	3	0	0	0	0
	24	0	0	0	0
	48	0	0	0	0

ただし、表中の数字は発芽した個体数を示しており、シスト10個体中4個体以上発芽したものは正常とする。

【0021】実施例4

実際のバラストタンクを想定した設定において経時的に過酸化水素の濃度とシストに対する殺滅効果を試験した。その試験方法を以下に、試験結果を表4に示す。

試験方法

内面にエポキシ塗装した密閉できる1m³容量の鉄製タンク(1×1×1m)に*Alexandrium catenella*のシス ※

※トを含んだ海底泥土を10g入れた。このタンクに過酸化水素を17.5mg/l含んだ未濾過海水1m³を、海水泥土がよく混合するように添加して密封し、海面にその上部1/3が浮くように係留した。所定時間経過毎にタンクより海水と沈殿物を少量サンプリングし、過酸化水素濃度とシストの状況を調べた。

【0022】

【表4】

	経過時間 (時間)						
	0	10	20	30	40	50	240
H ₂ O ₂ 濃度 (ppm)	17.50	15.75	13.65	12.00	10.00	9.50	N.D.
シストの発芽状況 発芽シスト/ サンプリングシスト数	7/10	4/9	2/8	1/11	0/10	0/9	0/9
水温 (℃)	23.5	25.4	25.0	24.7	25.8	25.3	25.9

ただし、表中N.D.は検出せずを意味する。

【0023】

【発明の効果】この発明により、過酸化水素は有毒プランクトンのシストを殺滅させる作用を有することが確認され、船舶へ汲み上げられるバラスト水中の有害プラン

クトンのシストの殺滅あるいは発芽を阻止することにより、目的地の沿岸や港湾等でそのバラスト水を排出しても、そのシストは発芽せず、貝毒等の障害を引き起こすことがないことから、有効な有害プランクトンのシスト処理剤と言える。ことに、この発明の薬剤は、浮遊

有毒プランクトンのみならずそのシストが存在する、あるいはシストのみが存在する種々の海水系の処理方法に有用である。

【 0 0 2 4 】 また、ことに日光が照射されず浮遊有害プランクトンが生育し難いバラスト水中に存在し排出後等

にその海域で貝毒発生を生じるシストを予め殺滅処理しておくバラスト水の処理方法に有用である。とくに、このようなバラスト水を排出する際のバラスト水の排出方法として、その有用性は極めて大なるものである。

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第2区分
 【発行日】平成10年(1998)11月10日

【公開番号】特開平5-910
 【公開日】平成5年(1993)1月8日
 【年通号数】公開特許公報5-10
 【出願番号】特願平3-211716
 【国際特許分類第6版】

A01N 59/00

【F1】

A01N 59/00 A

【手続補正書】

【提出日】平成7年10月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0003

【補正方法】変更

【補正内容】

【0003】バラスト水とは航海前上記目的のため、船舶の内部に構成された各密閉区画にポンプ等で汲み上げ収容した海水をいうが、吸水海域によっては有毒プランクトンが混入し、これを目的地の沿岸又は港湾に排出すると貝毒や赤潮の原因となる。また有毒プランクトンの大増殖により赤潮が発生して海洋を汚染すると魚介類を斃死させ、特に養殖漁業に大きな被害を与えていることはよく知られており、この対策として、従来、例えばリゾレニア・セティゲラまたはプロロセントラム・ミカンス等の赤潮プランクトンの防除剤として過酸化水素、過酸化カルシウム及び過酸化水素化物を施用する方法が知られている【特開昭55-141142号公報；「*Shattonella marina*・赤潮防除剤の検討ー特に過酸化水素と高度不飽和脂肪酸から発生するフリーラジカルの除去能」に関する研究、Nippon suisan Gakkaishi 55(6)1075-1082(1989)参照】。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】本発明者らは、かかる考察に基づき、船外に排出された船舶のバラスト水による貝毒や赤潮の発生による海水の汚染を排除するためには、そこに存在し浮遊する有毒プランクトンを殺滅処理するのみでは十分でないこと、すなわち、有毒プランクトンによる汚染の原因はそのシストであることに着目し、むしろこのシストを殺滅処理することがより重要であることに想到し、シストを直接・集中的に殺滅する手段について鋭意検討の結果、本発明を見い出すに至った。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0015

【補正方法】変更

【補正内容】

【0015】まず、渦鞭毛藻綱のギムノディニウム目に属するPolykrikos schwatzijのシストを選別し、濾過海水で各濃度に調整した過酸化水素液を直径7cmの時計皿に3ml入れ、その各調整液に選別したシストを各10個体入れ、3時間、24時間、48時間接触後、濾過海水で3回洗浄して1個体ずつ新たな濾過海水を1ml入れたマルチウエルプレートに入れ、22~25℃の恒温槽で培養した。そして、一定時間経過毎に顕微鏡下でシストの状態及び発芽状態を観察した。その結果を表1に示す。

【手続補正4】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0017

【補正方法】変更

【補正内容】

【0017】実施例2

実施例1と同様の方法で渦鞭毛藻綱のペリディニウム目に属するAlexandriumcatenellaのシストを選別し、濾過海水で各濃度に調整した過酸化水素液を直径7cmの時計皿に3ml入れ、その各調整液に選別したシストを各10個体入れ、3時間、24時間、48時間接触後、濾過海水で3回洗浄して1個体ずつ新たな濾過海水を1ml入れたマルチウエルプレートに入れ、22~25℃の恒温槽で培養した。そして、一定時間経過毎に顕微鏡下でシストの状態及び発芽状態を観察した。その結果を表2に示す。

【手続補正5】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】変更

【補正内容】

【 0 0 1 9 】 実施例 3

実施例 1 と同様の方法で渦鞭毛藻綱のペリディニウム目に属する *Alexandrium tamarense* のシストを選別し、濾過海水で各濃度に調整した過酸化水素液を直径 7 c m の時計皿に 3 m l 入れ、その各調整液に選別したシストを各 1 0 個体入れ、3 時間、2 4 時間、4 8 時間接触後、濾過海水で 3 回洗浄して 1 個体ずつ新たな濾過海水を 1 m l 入れたマルチウエルプレートに入れ、2 2 ~ 2 5 ° C の恒温槽で培養した。そして、一定時間経過毎に顕微鏡下でシストの状態及び発芽状態を観察した。その結果を表 3 に示す。

【 手続補正 6 】

【 補正対象書類名 】 明細書

【 補正対象項目名 】 0 0 2 1

【 補正方法 】 変更

【 補正内容 】

【 0 0 2 1 】 実施例 4

実際のバラストタンクを想定した設定において経時的に過酸化水素の濃度とシストに対する殺滅効果を試験した。その試験方法を以下に、試験結果を表 4 に示す。

試験方法

内面にエポキシ塗装した密閉できる 1 m³ 容量の鉄製タンク (1 × 1 × 1 m) に *Alexandrium catenella* のシストを含んだ海底泥土を 1 0 g 入れた。このタンクに過酸化水素を 1 7 . 5 p p m 含んだ未濾過海水 1 m³ を、海水泥土がよく混合するように添加して密封し、海面にその上部 1 / 3 が浮くように係留した。所定時間経過毎にタンクより海水と沈殿物を少量サンプリングし、過酸化水素濃度とシストの状況を調べた。